

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 69/36, 69/16, 69/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/13800 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. April 1997 (17.04.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04279 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 1996 (30.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 37 614.5 9. Oktober 1995 (09.10.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): EMS-INVENTA AG [CH/CH]; Selnastrasse 16, CH-8001 Zürich (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIEDLOFF, Hanns-Jörg [CH/CH]; Via Caguils 16A, CH-7013 Domat/Ems (CH). MORF, Ernst [CH/CH]; Via Gletsch 9, CH-7013 Domat/Ems (CH). SCHMIDT, Gerhard [CH/CH]; Via Calundis 19, CH-7013 Domat/Ems (CH). (74) Anwalt: MÜLLER-BORE & PARTNER; Grafinger Strasse 2, D-81671 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, KR, MX, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYCAPROLACTAM PRODUCED USING A NOVEL METHOD OF CHAIN CONTROL			
(54) Bezeichnung: POLYCAPROLACTAM MIT NEUARTIGER KETTENREGELUNG			
(57) Abstract <p>The invention concerns hydrolytically polymerized polycaprolactam produced using a novel method of chain control, the polymerization of the caprolactam (I) being carried out with 0.1-0.7 % by wt. of an aromatic dicarboxylic acid (II), 0-0.7 % by wt. of an aliphatic or cycloaliphatic diamine (III) which includes a primary or tertiary amino group, and/or 0.01-0.7 % by wt. of 4-amino-2,2,6,6-tetraalkylpiperidine (IV), the amounts of components I to IV adding up to 100 % by wt. and the sum of components III and IV amounting to 0.05-0.7 % by wt.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein hydrolytisch polymerisiertes Polycaprolactam mit neuartiger Kettenregelung, wobei die Polymerisation von Caprolactam (I) zusammen mit 0,1 - 0,7 Gew.-% einer aromatischen Dicarbonsäure (II), 0 - 0,7 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamins (III), welche eine primäre oder eine tertiäre Aminogruppe trägt, und/oder 0,01 - 0,7 Gew.-% 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkyl-piperidin (IV) erfolgt, wobei sich die Menge der Komponenten I bis IV zu 100 Gew.-% ergänzen und die Summe der Komponenten III und IV 0,05 - 0,7 Gew.-% beträgt.</p>			

"Polycaprolactam mit neuartiger Kettenregelung"

Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Die Erfindung betrifft insbesondere Polycaprolactam (PA-6) mit neuartiger Kettenregelung.

Nieder- bis mittelviskoses Polycaprolactam (PA-6) für die Herstellung von Spritzgußmassen oder Fasern wird gewöhnlich durch Polymerisation von Caprolactam unter Mitverwendung von Kettenreglern wie Essigsäure oder anderen Monocarbonsäuren hergestellt. Auf diese Weise wird das Molekulargewicht des PA-6 auf
5 den gewünschten Wert eingestellt und gleichzeitig die Viskositätsstabilität der PA-6-Schmelze bei der Verarbeitung gewährleistet. Unter nieder- bis mittelviskosem PA-6 sind hier extrahierte, d.h. weitgehend von Caprolactam befreite Produkte mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,65 bis 1,95 zu verstehen, gemessen in 0,5 Gew.-%iger Lösung in m-Kresol bei 20°C.

10 Die Herstellung von Fasern erfordert neben einer hohen Verarbeitungsstabilität eine definierte und konstante Aminoendgruppen-Konzentration, um eine gute Anfärbbarkeit sicherzustellen. Zur Erzielung guter Ergebnisse bei der Anfärbung mit z.B. sauren, in PA-6 löslichen Farbstoffen sollte die Aminoendgruppen-
15 Konzentration in der Faser idealerweise 40-50 meq/kg betragen.

Bei den Spritzguß-Modifikationen von nieder- bis mittelviskosem PA-6 liegen die Verhältnisse insofern anders, als es dort eine Reihe von Produkten gibt, die erst bei signifikant tieferen Aminoendgruppen-Konzentrationen von 25-30 meq/kg
20 des eingesetzten PA-6 in guter Qualität hergestellt werden können:

- 2 -

Zu diesen PA-6-Spritzgußmaterialien gehören unter anderem die folgenden Produkte bzw. Produktgruppen:

1. Schlagzähe PA6/(Co)Polyolefin-Mischungen

mit zweiphasiger Morphologie, deren (Co)Polyolefin-Komponente mit ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten gepfropft oder auf andere Weise chemisch modifiziert ist. Typische Modifizierungsmittel sind z.B. (Meth)acrylsäure und deren Ester oder Maleinsäureanhydrid. Als (Co)Polyolefine werden z.B. Ethylen/Propylen/(Dien)-Copolymere (EP(D)M), Linear Low Density-Polyethylen (LLDPE) oder andere Polyethylen-Sorten verwendet.

Es wird zwar empfohlen - z.B. in der US-PS 4945129 für derartige Blends PA-6 mit vergleichsweise hoher NH_2 -Gruppen-Konzentration einzusetzen, der mögliche Gewinn an Schlag- bzw. Kerb-Schlagzähigkeit geht dann aber auf Kosten der Spritzgußverarbeitbarkeit. Insbesondere muß eine Verlängerung der Zykluszeiten und damit der Produktivität bei der Verarbeitung solcher Materialien in Kauf genommen werden. Darüberhinaus treten bei pigmentierten Materialien Probleme auf, die sich in der Ungleichmäßigkeit der Pigmentverteilung an den Fertigteiloberflächen äußern.

Eine akzeptable Balance der oben genannten Eigenschaften wird erst durch die Verwendung von PA-6 mit vergleichsweise niedriger NH_2 -Gruppen-Konzentration (25-30 meq/kg) erreicht.

2. Flammhemmendes PA-6, das mit speziellen organischen Stickstoffverbindungen modifiziert ist. Zu diesen Verbindungen, die der PA-6-Schmelze in Extrudern beigemischt werden, gehören z.B. Melamin, Melamincyanurat, Melaminphosphat und vergleichbare Materialien.

Das Brennverhalten derartiger Mischungen wird gewöhnlich im Brenntest

- 3 -

5 nach Underwriters Laboratories getestet und gemäß der betreffenden UL-94-Norm eingestuft. Um die bestmögliche Klassierung (V0) zu erreichen, müssen PA-6-Qualität und die Qualität der flammhemmenden Stickstoffverbindung sehr gut aufeinander abgestimmt sein. Ein wichtiges Qualitätsmerkmal des PA-6 ist dabei der oben genannte Bereich der NH_2 -Gruppenkonzentration.

10 Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor, daß die Anforderungen an nieder- bis mittelviskoses PA-6 für Faser- und Spritzgußzwecke in bezug auf die Aminoendgruppen-Konzentration nicht ohne weiteres mit ein- und demselben Produkt erfüllt werden können. In der Patentliteratur und anderen einschlägigen Quellen finden sich keine Hinweise darauf, wie der Widerspruch in den Anforderungen an Faser- und Spritzguß-PA6 mit einem einheitlichen Produkt gelöst werden kann.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist also die Bereitstellung von nieder- bis mittelviskosem PA-6 für Faser- und Spritzgußzwecke, welches den Anforderungen beider Anwendungen gleichermaßen genügt.

20 Die dieser Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung von PA-6 mit neuartiger Kettenregelung, dessen Herstellung durch hydrolytische, d.h. durch Wasser ausgelöste Polymerisation von Caprolactam (I) zusammen mit

25 - 0,1-0,7 Gew.-% einer aromatischen Dicarbonsäure (II)
- 0,01-0,7 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamins (III), welches eine primäre und eine tertiäre Aminogruppe trägt

und/oder

30 - 0,01-0,7 Gew.-% 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkyl-piperidin (IV)
erfolgt, wobei sich die Mengen der Komponenten I bis IV zu 100 Gew.-% ergänzen und die Menge der Komponenten III und/oder IV 0,01-0,7 Gew.-% beträgt.

- 4 -

Als aromatische Dicarbonsäuren (II) werden bevorzugt Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure verwendet, in einer Menge von vorzugsweise 0,2-0,6 Gew.-%.

Die Diaminkomponente III wird bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus 3-(Dialkylamino)-1-propylaminen, 2-(Dialkylamino)-1-ethylaminen, Piperidino- und Pyrrolidinoalkylaminen, ausgewählt und in einer Menge von vorzugsweise 0,01-0,6 Gew.-% verwendet.

Beispiele für III sind 3-(Dimethylamino)-1-propylamin und 2-Piperidino-ethylamin.

Als Diaminkomponente IV wird bevorzugt 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in einer Menge von vorzugsweise 0,01-0,6 Gew.-% verwendet. Die Menge der Diaminkomponenten III und/oder IV beträgt vorzugsweise 0,01-0,6 Gew.-%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen PA-6 erfolgt nach kontinuierlichen oder chargenweisen Verfahren, wie sie seit langem bekannt sind. Auf die bekannten und in der industriellen Praxis erprobten Zusammenhänge zwischen Kettenreglermenge, Wassergehalt der Reaktionsmischung und Temperaturführung und Reaktionsdauer einerseits und Caprolactamumsatz sowie dem erzeugten Molekulargewicht von PA-6 andererseits muß hier nicht näher eingegangen werden. Speziell beim kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von PA-6 in senkrechtstehenden Rohrreaktoren liegen genügend Erfahrungen vor, die es den Betreibern derartiger Anlagen erlauben, ihre PA-6-Produktion ohne nennenswerte Probleme auf das erfindungsgemäße PA-6 mit seiner neuartigen Kettenregelung umzustellen.

Die chargenweise Herstellung des erfindungsgemäßen PA-6 ist ebenfalls problemlos durchführbar.

Daß ein so geartetes PA-6 erhebliche Vorteile für die Produktion mit sich bringt, liegt auf der Hand: Die Häufigkeit von Produktumstellungen kann so reduziert werden. Produktumstellungen in den heute üblichen PA-6-Polymerisationsanla-

nach Möglichkeit auf ein Minimum begrenzen. Jede Umstellung ist mit der Produktion mit sogenanntem Übergangsmaterial verbunden, das mengenmäßig mehrere Tagesproduktionen ausmachen kann und dessen Einordnung in bestehende Produktspezifikationen schwierig ist.

Das erfindungsgemäße PA-6 mit neuartiger Kettenregelung zeigt die erwünschten Eigenschaften, wie sie eingangs für die Faserherstellung und bestimmte Spritzgußanwendungen definiert wurden. In den Beispielen sind diese Eigenschaften näher erläutert.

Die Polymerisation des erfindungsgemäßen PA-6 erfolgte chargenweise in einem 130 l-Autoklaven. Zu diesem Zweck wurden jeweils 45 kg flüssiges Caprolactam bei 90°C zusammen mit 7 l Wasser und den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Terephthalsäure und Diaminen in einem rührbaren mit Stickstoff inertisierten Vorlagegefäß vermischt und die homogene Mischung anschließend in den genannten Autoklaven überführt und dort unter inerten Bedingungen (N₂) polymerisiert. Bei der Polymerisation wurden einheitlich etwa die folgenden Bedingungen eingehalten:

25	<u>Stufe 1</u> (Druckphase):	Massetemperatur:	290°C
		Druck:	20 bar
		Dauer:	2 Stunden
30	<u>Stufe 2</u> (Entspannung):	Massetemperatur:	von 290 auf 260°C
		Druck:	von 20 auf 1 bar
		Dauer:	1,5 Stunden
30	<u>Stufe 3</u> (Entgasung):	Massetemperatur:	260°C
		Druck:	1 bar
		Schleppgas:	Stickstoff
		Dauer:	4-6 Stunden

- 6 -

Wasser extrahiert und getrocknet.

Als Maß für die Viskosität der PA-6-Schmelze wurde die Drehmomentanzeige des Rührwerks des Autoklaven zugrundegelegt.

5

Je 40 kg jeder Charge wurden in 16 h bei 80°C mit 2400 l Frischwasser pro Stunde extrahiert. Die Trocknung erfolgte bei 110°C über 24 h im Vakuum.

10

Die relative Lösungsviskosität von extrahiertem und getrocknetem PA-6 wurde in 0,5 Gew.-%iger Lösung in m-Kresol bei 20°C bestimmt.

15

Die Bestimmung der Endgruppen-Konzentrationen erfolgte mittels acidimetrischer Titration. Die Aminoendgruppen werden in m-Kresol/iso-Propanol 2:1 (Gew.-Teile) als Lösungsmittel mit 0,1-normaler ethanolischer Perchlorsäure titriert. Die Titration der Carboxylendgruppen erfolgte in Benzylalkohol als Lösungsmittel mit 0,1-normalem benzylalkoholischem Kaliumhydroxid.

20

Als Vergleichsmaterialien wurden die folgenden mit Essigsäure geregelten extrahierten PA-6-Typen eingesetzt:

Fasertyp (Nr. 5) mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,78 und einer Carboxyl- bzw. Aminoendgruppen-Konzentration von 56 bzw. 46 meq/kg;

25 Spritzgußtype (Nr. 6) mit einer relativen Viskosität von 1,77 und einer Carboxyl- bzw. Aminoendgruppen-Konzentration von 57 bzw. 29 meq/kg.

30

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

LC6: Caprolactam

TPS: Terephthalsäure

- 7 -

	DMAPA:	3-(Dimethylamino)-1-propylamin
	4MPA:	4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin
	PEA:	2-Piperidino-ethylamin
	RV:	Relative Lösungsviskosität (0,5-Gew.-%ig/m-Kresol)
5	COOH:	Carboxylendgruppen-Konzentration
	[Amin]:	Aminoendgruppen-Konzentration
	KSZ:	Kerbschlagzähigkeit (im trockenen Zustand)
	T _K :	Kühlzeit
	T _Z :	Zykluszeit

10

Die genannten Diamine wurden von der Firma FLUKA (Buchs/Schweiz) bezogen.

BEISPIELE

15

1. Polymere

Diesbezüglich wird auf die nachfolgende Tabelle 1, Beispiele 1a, 1b, 2a, 2b, 3 und 4 verwiesen.

20

Tabelle 1: Charakterisierung des erfindungsgemäßen PA-6 (extrahiert und getrocknet)

Beispiel	Rohstoffe										RV	COOH [meq/kg]	Amin ^{II} [meq/kg]
	LC-6 [kg]	LC-6 Gew.-%	TPS [kg]	TPS Gew.-%	DMAPA [kg]	DMAPA Gew.-%	TMPA [kg]	TMPA Gew.-%	PEA [kg]	PEA Gew.-%			
1a	45	99,436	0,20	0,442	0,055	0,122					1,765	78	42
1b	45	99,436	0,20	0,442	0,055	0,122					1,753	79	45
2a	45	99,373	0,20	0,442			0,084	0,185			1,793	74	38
2b	45	99,373	0,20	0,442			0,084	0,185			1,774	76	42
3	45	99,405	0,20	0,442					0,069	0,153	1,755	77	43
4	45	99,403	0,20	0,442	0,028	0,062	0,042	0,093			1,763	79	44

- 1) Die gemessenen Aminoendgruppen-Konzentrationen setzen sich offensichtlich zusammen aus der Konzentration von primären Aminogruppen (-NH₂) in allen Fällen, tertiären Aminogruppen ((CH₃C)₂-N- bei Beispiel 1a) und 1b) bzw. Piperidino-Endgruppen bei Beispiel 3) und sekundären Aminogruppen (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl-Reste im Fall der Beispiele 2a und 2b). Im Fall von Beispiel 4 treten alle genannten Arten von Aminoendgruppen auf.

2. Herstellung und Prüfung modifizierter Spritzgußmassen

2.1 Flammhemmende Produkte

5 90 Gew.-Teile PA-6 werden mit 10 Gew.-Teilen feinteiligem Melamincyanurat in einem Zweiwellenextruder ZSK-30 (L/D = 42) der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart/Deutschland) bei Extrudertemperaturen von 240-250°C und einem Durchsatz von insgesamt 9 kg/h in der Schmelze (PA-6) vermischt.

10 Das PA-6-Granulat wird vor dem Compoundierschritt mit dem Melamincyanurat trocken vorgemischt.

Die fertige Mischung wird nach Abkühlen der Stränge in einem Wasserbad granuliert und dann bei 110°C über 24 Stunden im Vakuum getrocknet.

15 Die getrockneten Granulate werden zu 127 x 12,7 x 0,8 (mm)-Prüfstäben spritzgegossen und dem Brenntest nach UL-94 unterworfen.

Die Ergebnisse dieses Tests finden sich in Tabelle 2:

20

Tabelle 2: UL 94-Test von PA6/Melamincyanurat-90/10-Mischungen

Beispiel	Verwendetes PA-6	Ergebnis
5	aus Beispiel 3	V0
6 (Vergleichsbeispiel)	Fasertyp (Nr. 5)	V2
7 (Vergleichsbeispiel)	Spritzgußtyp (Nr. 6)	V0

25

30

Die Ergebnisse weisen das erfindungsgemäße PA-6 gemäß Beispiel 3 als sehr gut geeignet für diese Art der Modifikation aus.

2.2 Schlagzähmodifizierte Produkte

- 5 80 Gew.-Teile PA-6 werden zusammen mit 20 Gew.-Teilen eines mit 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropften Ethylen/Propylen-Copolymeren (Molverhältnis Ethylen/Propylen: 80/20; Mooney-Viskosität: 21 (ML1 + 4 bei 125°C)), und
- 10 1 Gew.-Teil Glyzerinmonostearat der Firma AG Vogel (Zürich/Schweiz) sowie 0,63 Gew.-Teilen Weisspigment Sachtolith HDS der Fa. Sachtleben (Duisburg/-Deutschland) und 0,05 Gew.-Teilen Farbruß FW2 der Fa. Degussa (Baar/Schweiz) in einem Zweiwellenextruder (WPF ZSK-30; L/D = 42) vermischt. Die Extrudertemperatur beträgt 250-260°C und der Durchsatz 10 kg/Stunde.
- Die Mischungen wurden auf die gleiche Weise granuliert und getrocknet wie vorstehend für die flammhemmenden Produkte beschrieben.
- 15 Die Granulate wurden dann zu Prüfkörpern spritzgegossen: Für die Messung der Kerbschlagzähigkeit nach Charpy, im trockenen Zustand wurden Prüfkörper gemäß ISO-179 hergestellt (80 x 10 x 4 mm-Stäbe; Masstemperatur: 265°C; Formtemperatur: 80°C).
- 20 Zur Prüfung der Verarbeitbarkeit wurden diese Mischungen zu einem komplizierten Spritzgußteil mit langen Entformungswegen und Kern verarbeitet (Teil in Form des Firmensignets mit Stangenanguß und einem Schußgewicht von ca. 105 g). Die Masstemperatur lag in allen Fällen bei 265°C, die Formtemperatur betrug konstant 80°C. Bei diesen Verarbeitungstests wurde die Kühlzeit (Nach-
- 25 druckzeit mit eingeschlossen) ermittelt, die mindestens nötig ist, um noch eine einwandfreie Entformung (kein Verzug, keine tiefen Auswerfermarkierungen auf den Teilen) zu gewährleisten. Zusätzlich wurde das Aussehen der dunkelgrauen Spritzgußteile beurteilt.
- 30 Die Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Tabelle 3 und bestätigen die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polyamid 6.

Tabelle 3: Prüfung der schlagzähmodifizierten Produkte

Beispiel	Verwendetes PA-6	KSZ [kJ/m ²]		T _h [sec]	T _l [sec]	Verarbeitungstestp Aussehen der Spritzgußteile	
		23°C	-30°C				
8	aus Beispiel 4	70	15	85	96	einwandfreie, gleichmäßige Einfärbung	
9 (Vergl.-Beisp.)	Fasertyp (Nr. 5)	83	17	95	107	ungleichmäßige Einfärbung; d.h. hell-/dunkelgraue Schlieren und Flecken	
10 (Vergl.-Beisp.)	Spritzgußtyp (Nr. 6)	75	15	83	95	einwandfreie gleichmäßige Einfärbung	

3. Faserherstellung und Prüfung der Anfärbbarkeit

Die einzelnen PA-6-Typen werden auf einer Spinnanlage versponnen:

- 5 Durchsatz: 1,5 g pro Minute und Kapillare
Schmelztemperatur: 262-264°C
Fadenabkühlung: mittels Querstromanblasung
Abzugsgeschwindigkeit: 4200 m pro Minute
- 10 Neben den erfindungsgemäßen Produkten 1a/b (Beispiel 1a und 1b) und 2a/b (Beispiel 2a und 2b) - jeweils als Granulatabmischungen - wurden zum Vergleich der Fasertyp (Nr. 5) und der Spritzgußtyp (Nr. 6) versponnen.

- 15 Die Anfärbung mit Irgalanbraun 2RL (Ciba Geigy; Basel/Schweiz) ergab hinsichtlich Farbtiefe und -gleichmäßigkeit gute Ergebnisse für 1a/b, 2a/b und das Vergleichsmaterial Nr. 5 und ein mäßiges Resultat für den Spritzgußtyp Nr. 6.

Anmelder: Ems-Inventa AG
"Polycaprolactam mit neuartiger Kettenregelung"
Unser Zeichen: I 3026 - be / si

Patentansprüche

1. Kettengeregeltes, hydrolytisch polymerisiertes Polyamid 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation von Caprolactam (I) zusammen mit
- 5 - 0,1-0,7 Gew.-% einer aromatischen Dicarbonsäure (II),
- 0,01-0,7 Gew.-% eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamins (III), welches eine primäre und eine tertiäre Aminogruppe trägt,
- und/oder
- 10 - 0,01-0,7 Gew.-% 4-Amino-2,2,6,6-tetraalkyl-piperidin (IV)
- erfolgt, wobei sich die Mengen der Komponenten I bis IV zu 100 Gew.-% ergänzen und die Menge der Komponenten III und/oder IV 0,01-0,7 Gew.-% beträgt.
- 15 2. Kettengeregeltes Polyamid 6 gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der aromatischen Dicarbonsäure (II) 0,2-0,6 Gew.-% beträgt.
- 20 3. Kettengeregeltes Polyamid 6 gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Komponenten III und/oder IV jeweils 0,01-0,6 Gew.-% beträgt.
- 25 4. Kettengeregeltes Polyamid 6 gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Komponenten III und/oder IV 0,05-0,6 Gew.-% beträgt.

5. Kettengeregeltes Polyamid 6 gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäure (II) Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure verwendet wird.
- 5 6. Kettengeregeltes Polyamid 6 gemäß Ansprüchen 1, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente IV 4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-[@]piperidin verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/04279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/36 C08G69/16 C08G69/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 102 871 A (HORN PETER ET AL) 25 July 1978 ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8407 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 84-039660 XP002024417 & JP 59 001 531 A (DAICEL CHEM IND KK) , 6 January 1984 see abstract ---	
A	US 4 945 129 A (MASON CHARLES D ET AL) 31 July 1990 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 1997

Date of mailing of the international search report

11.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 96/04279

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4102871	25-07-78	DE-A- 2509791	16-09-76
		BE-A- 839098	02-09-76
		CA-A- 1076742	29-04-80
		CH-A- 621136	15-01-81
		FR-A- 2303039	01-10-76
		GB-A- 1539600	31-01-79
		JP-A- 51111897	02-10-76
		SE-A- 7602158	07-09-76
US-A-4945129	31-07-90	AU-B- 604976	03-01-91
		AU-A- 2319488	31-03-89
		CA-A- 1306561	18-08-92
		DE-D- 3886048	13-01-94
		DE-T- 3886048	31-03-94
		EP-A- 0389479	03-10-90
		JP-B- 6057788	03-08-94
		JP-T- 2502735	30-08-90
		WO-A- 8901961	09-03-89